Über stereoisomere Copellidine und über die Oxydation von racemischem Copellidin mit Wasserstoffsuperoxyd.

Inaugural-Dissertation

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Louis Levy

aus Magdeburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Berlin 1897.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)

Linienstrasse 158.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher des genannten Laboratoriums,

Herrn Professor Dr. Carl Liebermann,

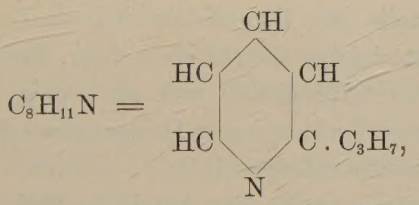
für das lebhafte Interesse, welches er dem Fortschritte dieser Arbeit entgegengebracht hat, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zu grossem Danke fühle ich mich Herrn Dr. Richard Wolffenstein verpflichtet, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die vorstehenden Untersuchungen ausgeführt wurden.

Einleitung.

Nachdem Ladenburg[1]) im Jahre 1886 die bekannte Synthese des Coniins gefunden hatte, wandte man sich naturgemäss der Erforschung der dem Coniin ähnlich zusammengesetzten Basen zu.

Auf Grund der Untersuchungen von Hofmann[2]) und Ladenburg fasst man das Coniin, $C_8H_{17}N$, als ein α-Norm.-Propylpyridin,



auf, welches sechsfach hydriert ist.

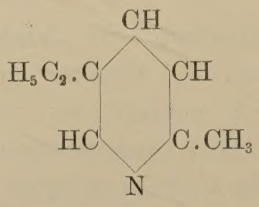
Die Pyridinbasen von der Formel $C_8H_{11}N$ werden allgemein „Collidine“ genannt; von letzteren sind zweiundzwanzig isomere — drei Propylpyridine, drei Isopropylpyridine, sechs Trimethylpyri-

[1]) Ladenburg, Ber. d. D. chem. Ges. 19, 439; 22, 1403.

[2]) Hofmann, Ber. d. D. chem. Ges. 14, 705; 17, 358.

dine, zehn Methyläthylpyridine — möglich; vierzehn von denselben sind mit ziemlicher Sicherheit bekannt[1]).

Dasjenige Collidin, welches am leichtesten darstellbar, in der besten Ausbeute erhalten und deshalb am eingehendsten studiert wurde, ist das nach seiner Bildungsart so genannte Aldehydcollidin, α-Methyl-β'-Äthyl-Pyridin:



Mit dem Namen „Collidin" bezeichnete Anderson[2]) zuerst eine Substanz, welche er aus dem basischen Anteile der Dippelschen Öle isoliert hatte. Er charakterisierte sie als ein reines, farbloses Öl, welches bei 179° siedet und als einzig gut krystallisierende Verbindungen Doppelsalze mit Platin- und Quecksilberchlorid bildet.

Die ersten, welche das Aldehydcollidin in Händen gehabt haben, waren Liebig und Wöhler[3]); sie erhielten beim Erhitzen von Trigensäure ein basisches Öl, welches nach Chinolin roch. Wenn jene Forscher dieses Öl nicht als Collidin erkannten,

---

[1]) Vgl. Litteraturangaben im Pictet-Wolffenstein, Die Pflanzenalkaloide, S. 21 ff.

[2]) Anderson, Annalen der Ch. u. Ph. 94, 358.

[3]) Liebig und Wöhler, Ann. d. Ch. u. Ph. 59, 298; 61, 5.

so geht doch aus den Untersuchungen Herzigs[1]) hervor, dass es vorgelegen hatte.

Weiterhin beobachteten dann Babo[2]) sowie Heintz und Wislicenus[3]) beim Erhitzen von Aldehydammoniak, ferner Schiff[4]) beim Erhitzen von Aldehydammoniak mit absolutem Alkohol die Bildung sauerstoffhaltiger Basen, welche durch Zersetzung unter Wasseraustritt in sauerstofffreie übergingen, von denen wir heute wissen, dass es Collidine waren.

Diejenigen, welche zuerst systematische Versuche zur Darstellung des Aldehydcollidins anstellten, waren Ador und Baeyer[5]). Sie erhielten dasselbe durch Erhitzen von Aldehydammoniak und essigsaurem Ammon in leidlicher Ausbeute, noch reichlicher durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit absolutem Alkohol; sie reinigten die Base mittelst der Platinverbindung. Ador und Baeyer stellten sich den Reaktionsverlauf folgendermassen vor:

Beim Erhitzen von Aldehydammoniak bildet sich aus dem Aldehyd der Crotonaldehyd; aus diesem entsteht bei Gegenwart von Ammoniak das Oxytetraldin, welches unter Wasseraustritt in das Collidin übergeht:

---

[1]) Herzig, Wiener Mtsh. 2, 398.

[2]) Babo, Jahresber. 1857, 387.

[3]) Heintz und Wislicenus, Jahresber. 1858, 347.

[4]) Schiff, Annal. d. Ch. u. Ph. Suppl. 6, 19.

[5]) Ador und Baeyer, Annal. d. Ch. u. Ph. 155, 294.

$$2\,CH_3 . CHO = CH_3 . CH : CH . CHO + H_2O$$

$$2\,CH_3 . CH : CH . CHO + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O$$

$$\underset{\text{Oxytetraldin}}{C_8H_{13}NO} = \underset{\text{Collidin}}{C_8H_{11}N} + H_2O.$$

Ador und Baeyer versuchten, die Konstitution des Aldehydcollidins durch Oxydation aufzuklären; sie erhielten jedoch, wohl infolge der Anwendung zu starker Oxydationsmittel, nur Kohlensäure. Sie stellten eine grössere Reihe von Salzen dar, aus deren Ähnlichkeit mit den Andersonschen sie vermuteten, dass ihr Aldehydcollidin mit der von Anderson gefundenen Base identisch wäre, eine Annahme, die sich später als unzutreffend erwies, da nach der Arbeit von Weidel und Pick[1]) im Andersonschen Collidin eine α-Methyl-γ-Äthylverbindung vorlag, während nach Dürkopf und Schlaugks noch zu besprechender Abhandlung das Aldehydcollidin ein α-Methyl-β'-Äthylpyridin ist.

Fast zur selben Zeit beobachteten Kraemer und Pinner[2]) im Vorlaufe des Rohspiritus den Crotonaldehyd, welcher nach ihrer Ansicht durch Einwirkung von Säuren auf Aldehydammoniak entstanden war.

Im rohen Crotonaldehyd bemerkten sie ein Gemenge von Pyridinbasen, worunter auch das Collidin, welches die gleichen Eigenschaften hatte,

---

[1]) Weidel und Pick, Wiener Monatsh. 5, 660.

[2]) Kraemer und Pinner, Ber. d. D. chem. Ges. 3, 77.

wie das von Ador und Baeyer dargestellte Aldehydcollidin.

Gleichzeitig gewann Kraemer[1]) durch Erhitzen von Chlor und Äthylchlorid mit alkoholischem Ammoniak das Aldehydcollidin.

In der Annahme, dass dabei durch Einwirkung von Chlor auf Äthylchlorid zunächst das Äthylidenchlorid entsteht, verwandte er sodann das bei der Chloralfabrikation als Nebenprodukt gewonnene Äthylidenchlorid zur Darstellung von Aldehydcollidin. Der Siedepunkt der erhaltenen Base, ihr Geruch, der Platingehalt, sowie die Krystallformen des dargestellten Platindoppelsalzes lassen über die Identität mit dem Aldehydcollidin von Ador und Baeyer keinen Zweifel.

Den Reaktionsverlauf dachte sich Kraemer folgendermassen: Es hatten sich 4 Moleküle Äthylidenchlorid unter Austritt von 5 Molekülen Salzsäure zu einem Trichlorid vereinigt:

$$4\,C_2H_4Cl_2 = 5\,HCl + C_8H_{11}Cl_3.$$

Das Trichlorid wirkte auf 1 Molekül Ammoniak ein und veranlasste so die Bildung des Collidins.

$$C_8H_{11}Cl_3 + NH_3 = 3\,HCl + C_8H_{11}N.$$

Dieses bequeme und ergiebige Verfahren Kraemers bildete lange Zeit die beste Darstellungsweise des Aldehydcollidins.

In ähnlicher Weise gewann Tawildarow[2]) diese

[1]) Kraemer, Ber. d. D. chem. Ges. 3, 262.

[2]) Tawildarow, Ann. d. Ch. 176, 15.

Base durch Erhitzen von Äthylidenbromid mit überschüssigem wässrigen oder alkoholischen Ammoniak.

Dasselbe Aldehydcollidin wurde von Wurtz[1]) durch trockene Destillation des Aldolammoniaks gewonnen.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH(OH) . NH_2 =$$
$$C_8 H_{11} N + NH_3 + 4\,H_2 O.$$

Ferner erhielt Hofmann[2]) bei der Einwirkung von Salmiak auf Glykol das Aldehydcollidin, doch nur in einer Ausbeute von 15—20 Procent.

Durch eine der Hofmannschen ähnliche Bildungsart gewann Plöchl[3]) das Aldehydcollidin in guter Ausbeute beim Erhitzen von Salmiak und Paraldehyd.

Dann folgte eine eingehende Untersuchung von Hesekiel[4]). Dieser Forscher hoffte, angeregt durch seine Arbeiten über das β-Picolin, welches er aus Glycerin und Acetamid mit Hülfe des wasserentziehenden Phosphorsäureanhydrids dargestellt hatte, zu einem höheren Homologon des β-Picolins zu kommen, wenn er zur Bildung der Base statt des aus dem Glycerin durch Wasseraustritt entstandenen Acroleins den Crotonaldehyd verwandte. Zu

---

[1]) Wurtz, Comptes rendus 88, 940.

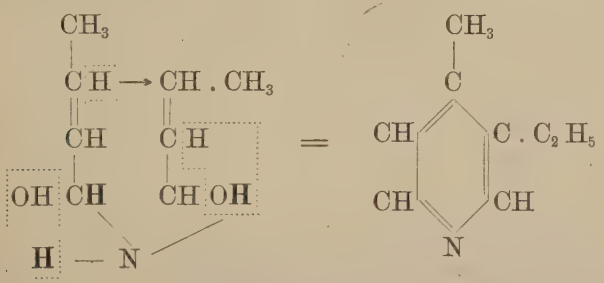
[2]) Hofmann, Ber. d. D. chem. Ges. 17, 1905.

[3]) Plöchl, Ber. d. D. chem. Ges. 20, 722.

[4]) Hesekiel, Ber. d. D. chem. Ges. 18, 3096.

diesem Zwecke erhitzte er Paraldehyd mit 3 Teilen Acetamid und 2 Teilen Phosphorsäureanhydrid; er erhielt bei dieser Reaktion eine Base, welche er als Aldehydcollidin erkannte.

Den Verlauf der Reaktion stellte sich Hesekiel folgendermassen vor: Das Aldehydammoniak geht beim Erhitzen in Crotonaldehyd und Ammoniak über; durch Austritt von Wasser und Wanderung des Wasserstoffatoms entsteht das Methyl-Äthyl-pyridin:



Endlich fand Dürkopf[1]) eine noch heute gebräuchliche, sehr ergiebige Darstellungsweise des Aldehydcollidins, welche sich der Ador und Baeyerschen Synthese anschliesst. Er erhitzte Aldehydammoniak mit Paraldehyd und erhielt bei dieser Bildungsart die betreffende Base in besserer Ausbeute als nach der Kraemerschen Methode; die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung

$$(CH_3.CHO)_3 + CH_3 . CHO . NH_3 = C_8H_{11}N + 4\,H_2O.$$

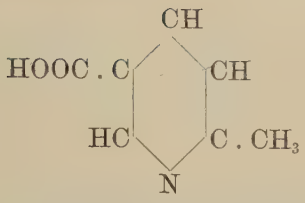
[1]) Dürkopf, Ber. d. D. chem. Ges. 17, 1131; 20, 444. Ann. d. Ch. 247, 41.

Dürkopf fand für das Aldehydcollidin denselben Siedepunkt, wie Ador und Baeyer. Das so ergiebige Darstellungsverfahren ermöglichte es nunmehr, in grösserem Massstabe Versuche über die Konstitution des Aldehydcollidins anzustellen. Besonders gaben die Oxydationsversuche völlige Aufklärung über die Natur der Base. So oxydierten Dürkopf und Schlaugk[1]) das Collidin mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur und erhielten hierbei zunächst eine α-Methyl-Nikotinsäure, $C_5H_3N(CH_3)COOH$, vom Schmelzpunkte 207° C.; durch weitere Oxydation bekamen sie sowohl aus der α-Methyl-Nikotinsäure als auch aus der Base selbst eine Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N.(COOH)_2$, vom Schmelzpunkte 236°C., welche bei weiterem Erhitzen Nikotinsäure lieferte. Die genannten Forscher stellten daher fest, dass das Aldehydcollidin zwei Seitenketten besitzt; die Methylgruppe muss in α-Stellung stehen; da sie ferner die Identität der Pyridindicarbonsäure mit der Isocinchomeronsäure nachweisen konnten, muss sich die Äthylgruppe in β'-Stellung befinden.

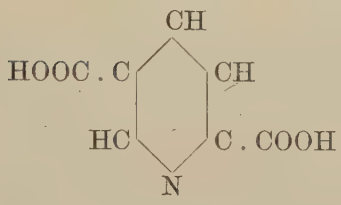
Es ergeben sich also folgende Formeln:

---

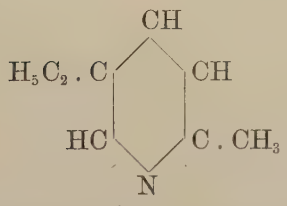
[1]) Dürkopf und Schlaugk, Ber. d. D. chem. Ges. 20, 1660; 21, 294. Ann. d. Ch. 247, 42.



α-Methyl-Nikotinsäure.



Isocinchomeronsäure.



α-Methyl-β′-Äthylpyridin.

Auerbach[1]) erweiterte noch in einer sehr eingehenden Untersuchung über die Oxydationsprodukte des Aldehydcollidins unsere Kenntnisse über die Konstitution dieser Base. Er stellte das Aldehydcollidin nach der Dürkopfschen Methode dar, erhitzte aber nicht, wie der Letztere das Ge-

[1]) Auerbach, Ber. d. D. chem. Ges. 25, 3485.

misch von Aldehydammoniak und Paraldehyd in zugeschmolzenen Glasröhren, sondern nahm, nach einer Angabe von Plath[1]), die Reaktion in einem eisernen Autoklaven vor, wodurch er in kurzer Zeit grosse Mengen mit besserer Ausbeute gewann.

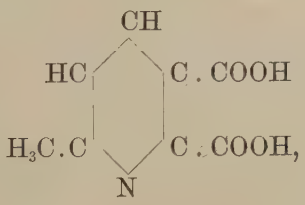
Auerbach oxydierte die Base nach den Angaben von Dürkopf und Schlaugk und erhielt ausser der α-Methyl-Nikotinsäure und der Isocinchomeronsäure noch eine in heissem Wasser leicht lösliche Methyl-pyridindicarbonsäure vom Schmelzpunkte 158°. Er nahm an, dass diese Verbindung aus einem dem Methyl-Äthyl-Pyridin beigemengten dreifach substituierten Pyridinderivate entstanden wäre und prüfte die Base auf ihre Einheitlichkeit. Bisher hatten die meisten Forscher das Aldehydcollidin nur mittelst der fraktionierten Destillation gereinigt. Nur Ador und Baeyer haben zur Feststellung der Eigenschaften der Base die Reinigung mittelst des Platinsalzes ausgeführt; die anderen Forscher begnügten sich mit der Fraktionierung und sahen trotz des inkonstanten Siedepunktes, für welchen die Angaben zwischen 175 und 185° schwanken, das Aldehydcollidin für einheitlich an. Auerbach versetzte eine genau mit Salzsäure neutralisierte Lösung des Aldehydcollidins mit überschüssigem Quecksilberchlorid und erhielt alsbald einen krystallinisch werdenden Niederschlag von der Formel $(C_8H_{11}N\,.\,HCl)\,6\,HgCl_2$. Die aus diesem Queck-

[2]) Plath, Ber. d. D. chem. Ges. 21, 3086.

silbersalze vom Schmp. 168° C. regenerierte Base siedete von 177—178° und war reines Aldehydcollidin; das specifische Gewicht betrug 0,9369 bei 23°, 0,9184 bei 0° C. Das Platindoppelsalz schmolz bei 182°; das Goldsalz bei 88°; das Pikrat bei 164° C.

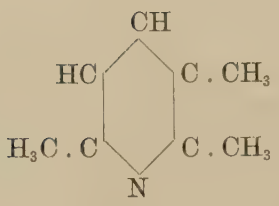
In den Mutterlaugen des oben genannten Quecksilberdoppelsalzes befand sich eine neue Base. Sie lieferte ein Quecksilberdoppelsalz von der Formel $7\,HgCl_2 . 2(C_8H_{11}N . HCl)$ und dem Schmp. 116° C. und sott von 179—181°; das specifische Gewicht betrug 0,9505 bei 0° C. Der Geruch unterscheidet sich merklich von dem des Aldehydcollidins. Das Platinsalz schmolz bei 183°; das Goldsalz bei 115°; das Pikrat bei 123° C.

Die Oxydation dieser neuen Base ergab eine Methylpyridindicarbonsäure, welche mit der α-Methylchinolinsäure,



identificiert wurde.

Daraus folgt, dass die neue Base ein α-β-α'-Trimethylpyridin vorstellt.



Bei der Bildung des Aldehydcollidins nach der oben angegebenen Methode entsteht also nicht nur eine Base, sondern ein Gemisch zweier Isomeren.

Diese Anwesenheit zweier isomerer Basen erklärt manchen Widerspruch früherer Forscher.

Eine Bestätigung dieser genauen Resultate konnte Knudsen[1]) auf einem anderen, nicht weniger exakten Wege erbringen.

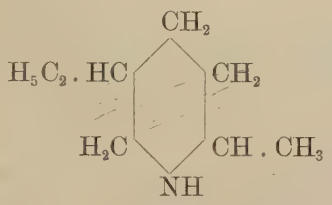
Auch dieser Forscher gewann aus dem nach der Dürkopfschen Synthese dargestellten Aldehydcollidin die beiden von Auerbach gefundenen Basen. Trotz der guten Resultate, welche die Trennung vermittelst des Quecksilbersalzes lieferte, hielt er diese Methode zur Darstellung grösserer Mengen nicht für geeignet. Mit Hülfe der Pikrate gewann er beide Basen in vollkommenster Reinheit. Diese Trennung ist mit wenig Materialverlust verknüpft, da das Aldehydcollidin ein in Wasser sehr schwer lösliches Pikrat bildet, während die Pikrinsäureverbindung des Trimethylpyridins leicht löslich ist.

Nach letzterem Verfahren wurde auch das in

[1]) Knudsen, Ber. d. D. chem. Ges. 28, 1759.

der vorliegenden Arbeit verwandte Aldehydcollidin dargestellt.

Dieses Collidin wurde von Dürkopf[1]) in das Copellidin



durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol übergeführt.

Dieses Reduktionsverfahren nach Ladenburg[2]) ist zur Umwandlung der Pyridinbasen in die entsprechenden Piperidinverbindungen das geeignetste, da es glatt und quantitativ verläuft, und hat deshalb alle früheren Reduktionsmethoden in der Pyridinreihe verdrängt.

In dem Copellidin sind nun zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Eine solche Verbindung kann aber nach unserer heutigen Theorie in zwei racemischen Formen existieren, von denen jede wieder aus zwei optisch aktiven Körpern besteht.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Richard Wolffenstein habe ich es unternommen, das hexahydrierte Aldehydcollidin auf seine Einheitlichkeit

---

[1]) Dürkopf, Ber. d. D. chem. Ges. 18, 920.

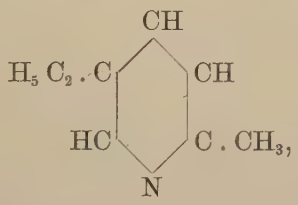
[2]) Ladenburg, Ber. d. D. chem. Ges. 17, 156, 388; 27, 78.

zu prüfen, um womöglich die von der Theorie angezeigten beiden racemischen Isomeren zu isolieren und sie in die optisch aktiven Formen überzuführen. Ferner habe ich eins der erhaltenen racemischen Copellidine mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und das dabei entstandene Produkt näher charakterisiert.

Experimenteller Teil.

Über stereoisomere Copellidine.

Das zur vorliegenden Untersuchung notwendige Aldehydcollidin (α-Methyl-β'-Äthyl-Pyridin),



wurde nach den Angaben von Dürkopf[1]) und Plath[2]) durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Paraldehyd dargestellt.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$(CH_3 . CHO)_3 + CH_3 . CH . OH . NH_2 = C_8H_{11}N + 4\,H_2O.$$

Ich erhitzte 500 g Aldehydammoniak und 1000 g

[1]) Dürkopf, Ber. d. D. chem. Ges. 17, 1131; 20, 444. Ann. d. Ch. 247, 41.

[2]) Plath, Ber. d. D. chem. Ges. 21, 3086.

Paraldehyd in einem eisernen Autoklaven 10 Stunden lang auf 220° C.

Das so entstandene Reaktionsprodukt stellt einen dunkelgelb gefärbten Syrup dar, dieser wurde mit Salzsäure übersättigt und die bei der Reaktion etwa gebildeten Kohlenwasserstoffe, sowie der unverändert gebliebene Paraldehyd durch Wasserdampf abgetrieben.

Der salzsaure Rückstand wurde nach dem Erkalten stark alkalisch gemacht; hierbei schied sich die Base als braune Ölschicht ab; sie wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Späterhin änderte ich aber das Dürkopfsche Verfahren ein wenig ab, weil bei dem Durchleiten von Wasserdämpfen die Lösung des salzsauren Collidins eine Dissociation erfahren kann, wodurch eine geringere Ausbeute erzielt wird.

Ich verfuhr daher folgendermassen: Das aus dem Autoklaven entnommene Rohprodukt wurde sogleich mit Natronlauge zerlegt und die sich abscheidende Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die Destillation dauerte etwa 10 Stunden und konnte als beendet angesehen werden, wenn in einer Probe des Destillats festes Kali keine erheblichen Mengen Base mehr abschied. Im Kolben blieben bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen theerartige Kondensationsprodukte im Gewichte von 600 g zurück, welche nicht weiter verarbeitet wurden.

Die basischen Destillate wurden nunmehr mit überschüssiger Salzsäure versetzt und auf dem

Dampfbade eingeengt, wobei sich die gebildeten Kohlenwasserstoffe und der etwa nicht in Reaktion gegangene Paraldehyd verflüchtigten.

Diese concentrierte salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt und die hierbei abgeschiedene Base von der wässerigen Salzlösung getrennt, mit festem Kali getrocknet und fraktioniert destilliert.

Die Base begann bei 150° C. überzugehen.

Als Hauptfraktion wurden 155 g bei 170 bis 180° C. siedender Base erhalten, eine bessere Ausbeute, als ich sie nach dem ursprünglichen Verfahren erzielt hatte.

Zur Reinigung von gleichzeitig gebildetem Trimethylpyridin wurde das so erhaltene Aldehydcollidin vom Siedepunkte 170—180° C. nach den bewährten Angaben von Knudsen[1]) durch das Pikrat geführt.

Je 60 g Pikrinsäure werden mit 5 Liter Wasser in einem Rundkolben am Rückflusskühler bis zur Auflösung gekocht; dann werden allmählich durch das Kühlrohr je 30 g Base zu der pikrinsauren Lösung hinzugefügt. Das pikrinsaure Collidin scheidet sich zunächst in der Hitze als Öl aus; man kocht dann weiter, bis es völlig gelöst ist. Hierbei ist zu bemerken, dass während des Hinzufügens des Collidins die Flamme zweckmässig zu entfernen

[1]) Knudsen, Ber. d. D. chem. Ges. 28, 1759.

ist, um nicht durch das allzu heftige Kochen die Base aus dem Kühlrohre zu verjagen.

Die heisse Lösung wird dann in Schalen gegossen, es scheidet sich das Pikrat beim Erkalten in gut krystallisierten Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

In den Mutterlaugen befindet sich das Pikrat des Trimethylpyridins.

Das gut gewaschene und umkrystallisierte Collidinpikrat schmilzt bei 165° C. (Auerbach[1]) fand den Schmelzpunkt 164°).

Zur Zerlegung des so erhaltenen Pikrats wurde dasselbe mit Wasser angeschwemmt und mit Natronlauge versetzt, wodurch eine Wärmetönung eintrat. Diese Reaktionswärme genügte zur weiteren Zersetzung. Bisweilen war es dagegen nötig, die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade anzuregen. Bei einer Portion trat die Reaktion zuerst trotz des Anwärmens nicht ein; dann jedoch erfolgte dieselbe so plötzlich, dass nur durch energisches Kühlen eine Explosion verhindert werden konnte. Es ist daher bei dieser Operation mit Vorsicht zu verfahren und sind nur kleine Mengen auf einmal zu verarbeiten.

Die aus dem Pikrate mit Natronlauge freigemachte Base wurde mit festem Alkali völlig abgeschieden und im Scheidetrichter abgehoben.

Diese einfache Methode, die Base mit festem

[1]) Auerbach, Ber. d. D. chem. Ges. 25, 3485.

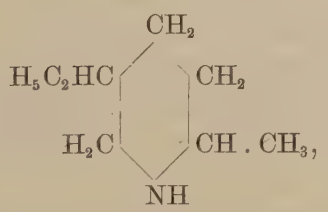
Kali in Freiheit zu setzen und im Scheidetrichter abzuheben, bewährte sich besser als die Extraktion derselben aus der wässerigen Lösung mit Äther. Bei dem letzteren Verfahren bilden sich Gemische von unbestimmtem Siedepunkte, und die Ausbeute an reiner Base wird dadurch erheblich verschlechtert.

Die Base wurde mit festem Kali getrocknet, fraktioniert, und so das Collidin in reinstem Zustande mit dem Siedepunkte 175—178° C. bei 769 mm Druck erhalten.

Die Ausbeute betrug 93,5 g.

Hydrierung des Aldehydcollidins.

Für die Reduktion des Collidins zum Copellidin,



wurde das Verfahren von Ladenburg[1]) — Erhitzen der Base mit Natrium und absolutem Alkohol — angewandt; dasselbe liefert leicht und quantitativ aus den Pyridinbasen die entsprechenden Piperidinderivate.

[1]) Ladenburg, Ber. d. D. chem. Ges. 17, 156, 388; 27, 78.

Die Reduktion wird nach Dürkopf[1]) folgendermassen vorgenommen:

Man löst 25 g Aldehydcollidin in ca. 150 g absolutem Alkohol in einem 3 Liter-Rundkolben; auf dem Kolben befindet sich ein T-Rohr, dessen Seitenrohr in einen 1 m langen Rückflusskühler ausläuft.

Zur Ausführung der Reaktion setzt man den Kolben auf das Wasserbad und fügt durch die weite Öffnung des T-Rohres allmählich 70 g in Scheiben geschnittenes Natrium hinzu und so viel absoluten Alkohol, dass stets eine flotte Wasserstoffentwicklung stattfindet. Zum Schluss der Reaktion löst sich das Natrium schwerer auf. Es ist aber durchaus notwendig, auch die letzten Spuren von Natrium zu lösen, da bei dem späteren Zusatze von Wasser, welcher zur Zersetzung des gebildeten Natriumalkoholats nötig ist, sonst Explosionen eintreten, die eine Entzündung des Alkohols herbeiführen.

Nach der Zersetzung des Natriumalkoholats mit Wasser wurde das bei der Reduktion gebildete Copellidin nunmehr aus der Retorte im Wasserbade übergetrieben, wobei es mit den Alkoholdämpfen überging, während das schwerer flüchtige Collidin zurückblieb. Die Destillate wurden mit Salzsäure versetzt, auf dem Dampfbade eingedampft und mit Aceton gewaschen; so blieben atlasglänzende Krystalle des salzsauren Copellidins zurück,

[1]) Dürkopf, Ber. d. D. chem. Ges. 18, 920.

welche bei 175° C. schmolzen (Dürkopf fand den Schmelzpunkt 171°).

Die daraus mit Natronlauge regenerierte freie Base sott von 162—164° C. bei 757 mm Druck (Dürkopf fand denselben Siedepunkt).

Das bromwasserstoffsaure Salz schmolz bei 169° C. (Nach Dürkopf bei 165° C.)

Das Golddoppelsalz schmolz bei 105° C.[1]). (Nach Dürkopf bei 104° C.)

Dieses Copellidin ist also mit dem schon bekannten identisch.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts führte ich reinstes salzsaures Copellidin mit Natronlauge in die freie Base über, welche von 162,2—162,4° C. bei 756 mm Druck sott.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 2,7170 g bei 22° C.
Substanzinhalt des Pyknometers 2,2766 g bei 18° C.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht 0,8362 bei 18° C.

Die Ausbeute an Copellidin betrug aber noch nicht 40 Procent der theoretischen! Der Grund wird im Folgenden erörtert werden.

Das Acetonfiltrat vom salzsauren Copellidin bildete nach dem Eindampfen einen Syrup und war nicht mehr zum Erstarren zu bringen.

Die aus diesem Syrupe durch Natronlauge in

[1]) Alle Salze, hier und im Folgenden, sind stets bis zum konstanten Schmelzpunkte umkrystallisiert worden.

Freiheit gesetzte Base sott von 160—165° C. bei 755 mm Druck.

In der Annahme, dass die syrupöse Beschaffenheit des salzsauren Salzes noch durch darin enthaltenes unverändertes Collidin verursacht würde, versuchte ich, durch Erhitzen des trockenen Salzgemisches in einer Retorte das salzsaure Collidin zu dissociieren und so vom salzsauren Copellidin zu trennen. Aber bei diesem Versuche ging kein Collidin über, sondern es trat nur eine Zersetzung des Salzgemisches ein.

Immer noch in der Meinung, dass in der Substanz, welche das syrupöse Salz bildete, eine weniger hydrierte Base als das Copellidin enthalten wäre, versuchte ich durch stärkere Reduktionsmittel auf die Base einzuwirken. Ich unterwarf nunmehr von neuem das vermeintliche Basengemisch der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol; doch bildete die hierbei erhaltene Base wieder ein syrupöses salzsaures Salz.

Auch Versuche, das Collidin mit körnigem, unter Paraffin geschmolzenem Natrium[1]) und absolutem Alkohol zu reducieren, änderten das Resultat nicht.

Um nun die Reduktion bei höherer Temperatur vornehmen zu können, verwandte ich statt des absoluten Alkohols den Amylalkohol und verfuhr folgendermassen: Ich erwärmte 18,5 g Collidin mit

[1]) Levy, Anleitg. z. Darst. org. Präparate, II. Aufl., S. 67.

100 g Amylalkohol und 46 g Natrium in dem oben beschriebenen Apparate (S. 24) auf dem Sandbade. Nach Auflösung des Natriums wurde die amylalkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Ich versuchte, aus einer Retorte die Base auf freier Flamme überzutreiben; jedoch ging dieselbe hierbei nicht über, sondern blieb in der Retorte mit den letzten Resten des Amylalkohols gemischt. Zur Isolierung der Base musste ich deshalb das folgende Verfahren wählen:

Der Amylalkohol wurde mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, wodurch das Chlorhydrat der Base in die wässrige Lösung ging; letztere wurde mit Natronlauge versetzt und die Base überdestilliert. Mit Salzsäure bildete diese Base aber genau in der früheren Weise ein syrupöses Salz.

Analysen der Base mit dem Siedepunkte 160 bis 165° C.

I. 0,2022 g Substanz gaben 0,5644 g Kohlendioxyd und 0,2426 Wasser.

II. 0,1861 g Substanz gaben 0,5178 g Kohlendioxyd und 0,2218 Wasser.

III. 0,2465 g Substanz gaben 0,6844 g Kohlendioxyd und 0,2940 Wasser.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_8H_{17}N$
Procente C	75,64	75,33	75,60	75,59
- H	13,30	13,22	13,14	13,38

Zur näheren Charakterisierung der Base mit dem Siedepunkte 160—165° wurde sie, da das

salzsaure Salz sich als syrupös erwiesen hatte, in das bromwasserstoffsaure Salz und in das Golddoppelsalz übergeführt. Das erstere schmilzt bei 108—114° C. und ist in Aceton bedeutend leichter löslich als das bromwasserstoffsaure Salz der aus dem krystallisierten salzsauren Salze erhaltenen Base.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2185 g Substanz ergaben 0,3656 g Kohlendioxyd und 0,1713 Wasser.

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N.HBr$
Procente	C	45,60	46,10
-	H	8,70	8,60

Das Golddoppelsalz fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber sehr bald. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,1615 g Substanz gaben 0,1253 g Kohlendioxyd und 0,0584 Wasser.

II. 0,2122 g Substanz gaben 0,1638 g Kohlendioxyd und 0,0785 Wasser.

		Gefunden		Berechnet für
		I.	II.	$C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$
Procente	C	21,11	21,04	20,55
-	H	4,01	4,10	3,85

Die in dem syrupösen salzsauren Salze enthaltene Base erwies sich demnach in ihrer Zusammensetzung mit dem Copellidin identisch. Im Siedepunkte und Geruche sind sie gleich.

Dass diese neue Base, welche ich „Isocopellidin“

nenne, indes vom Copellidin verschieden ist, ergiebt sich besonders aus dem Verhalten ihres salzsauren Salzes.

Das salzsaure Salz des Isocopellidins ist nämlich stark hygroskopisch; es erstarrt zwar im Vacuumexsikkator, zerfliesst aber, an die Luft gebracht, während das salzsaure Salz des Copellidins völlig luftbeständig ist.

Durch die grössere Lösungsfähigkeit des salzsauren Isocopellidins in Aceton war es möglich, die Trennung vom salzsauren Copellidin vorzunehmen. Zur Trennung des salzsauren Isocopellidins vom salzsauren Copellidin wusch ich das durch die Reduktion erhaltene salzsaure Gemisch mit Aceton, wodurch das salzsaure Copellidin in Krystallen vom Schmelzpunkte 175° C. zurückblieb, während das salzsaure Isocopellidin in das Filtrat ging, welches jedoch immer noch mit Copellidinsalz verunreinigt war. Um aus dem Filtrate das Copellidin quantitativ abzuscheiden, engte ich die Acetonlösung auf dem Dampfbade abermals ein und liess das restierende syrupöse Salz mehrere Tage im Vacuum stehen, wobei die ganze Menge krystallinisch erstarrte.

Dieses Krystallgemenge liess ich dann, auf porösem Thon fein verteilt, einige Tage an der Luft stehen, wodurch das hygroskopische Isocopellidinsalz in den Thon eingesaugt wurde, während das luftbeständige salzsaure Copellidin zurückblieb; den Thon kochte ich mit Wasser aus und engte

die Lösung wiederum auf dem Dampfbade ein. Der so erhaltene Syrup erstarrte wieder bei mehrtägigem Verweilen im Exsikkator und hinterliess bei späterem Streichen auf Thon noch eine kleine Menge des salzsauren Copellidins. Bei der dritten ebenso durchgeführten Behandlung blieben nur noch ganz unbedeutende Mengen auf dem Thonteller zurück, sodass eine weitere Trennung nicht mehr nötig war.

Diese Verschiedenheit der Eigenschaften der beiden Basen im Verhalten der salzsauren Salze bei sonstiger Identität lässt sich nur durch die stereoisomeren Verhältnisse erklären. Lagen aber hier stereoisomere Körper vor, so war zu erwarten, dass sich diese optisch inaktiven Basen in ihre zugehörigen optisch aktiven Formen spalten lassen.

Deshalb führte ich die Spaltung nach der berühmten Pasteurschen Methode mit Hülfe der Rechts-Weinsäure durch.

Spaltung des racemischen Copellidins.

16 g Copellidin, welches aus dem reinsten krystallisierten salzsauren Salze vom Schmelzpunkte 175° C. regeneriert war und bei 162—164° C. unter 757 mm Druck siedete, wurde mit der zur Bildung des Bitartrats nötigen Menge (18,9 g) Rechts-Weinsäure in concentrierter wässriger Lösung versetzt. Nach ungefähr zwölfstündigem Stehen hatten sich atlasglänzende Krystalle (7 g) vom

Schmelzpunkte 58,5° C. abgeschieden. Die daraus mit Natronlauge abgeschiedene und mit Kali getrocknete Base sott bei 162,2—162,5° C. unter 759 mm Druck.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 1,0594 g bei 19° C., Substanzinhalt des Pyknometers 0,8872 g.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht 0,8381 bei 20,5° C.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 0,33 dcm-Rohr:

$$+10^{0}\,10'$$
$$+10^{0}\,14'$$
$$+10^{0}\,10'$$
$$+10^{0}\,12'$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{D} = +36{,}50^{0}.$$

Analyse des salzsauren Rechts-Copellidins vom Schmelzpunkte 215° C.

0,2093 g Substanz gaben 0,4510 g Kohlendioxyd und 0,2093 g Wasser.

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N.HCl$
Procente	C	58,76	58,71
-	H	11,10	11,00

Das syrupöse Filtrat der Bitartratkrystalle er-

gab durch Zerlegung eine Base, welche von 162 bis 164° C. bei 754 mm Druck sott.

Die Ausbeute betrug 9 g.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 2,7170 g bei 23° C. Substanzinhalt des Pyknometers 2,2788 g bei 24,5° C.

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht 0,8386 bei 24,5° C.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 1 dcm-Rohr:

$$-6^{0}\,40'$$
$$-6^{0}\,44'$$
$$-6^{0}\,38'$$
$$-6^{0}\,40'$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{D} = -7{,}91^{0}.$$

Das salzsaure Salz des linksdrehenden Basenanteils schmolz bei 169—171° C.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1725 g Substanz gaben 0,3736 g Kohlendioxyd und 0,1763 g Wasser.

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N.HCl$
Procente	C	58,90	58,71
-	H	11,30	11,00

Wie diese Vorversuche ergeben haben, stellt also das bisher bekannte Copellidin eine racemische Verbindung dar, welche sich in zwei optisch aktive Formen spalten lässt, wie aus dem Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome zu erwarten war.

Spaltung des racemischen Isocopellidins.

23,8 g Isocopellidin vom Siedepunkte 160 bis 165° C. wurden mit der zur Bildung des Bitartrats nötigen Menge (28 g) Rechts-Weinsäure in concentrierter wässriger Lösung versetzt. Über Nacht krystallisierte ein Salz vom Schmelzpunkte 61° aus (7 g).

Die daraus mit Natronlauge abgeschiedene Base sott von 161,8—162° C. bei 758 mm Druck. Im Geruche erinnerte die Base an das Coniin. Das salzsaure Salz blieb syrupös. — Die Analyse der Base hatte folgendes Ergebnis:

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
Procente	C	75,70	75,59
-	H	13,38	13,38
-	N	11,40	11,00

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 1,0594 g bei

23,3° C. Substanzinhalt des Pyknometers 0,8944 g bei 23,3° C.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht: 0,8445 bei 23,3° C.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 0,33 dcm-Rohr:

$$\begin{array}{r} -\ 7^{0}\,35' \\ -\ 7^{0}\,22' \\ -\ 7^{0}\,20' \\ -\ 7^{0}\,23' \\ \hline -\ 7^{0}\,25' \end{array}$$

Daraus ergiebt sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{D} = -\ 25{,}93^{0}.$$

Aus dem krystallisierten Bitartrat des Isocopellidins ergab sich also eine linksdrehende Base, während die aus dem krystallisierten Copellidinbitartrat gewonnene Base die Polarisationsebene nach rechts ablenkte.

Von dem auskrystallisierten Isocopellidinbitartrat wurde die syrupöse Mutterlauge an der Luftpumpe abgesaugt; der Syrup wurde aber nach längerem Stehen wieder fest, sodass die Isolierung des entgegengesetzt drehenden Isocopellidins Schwierigkeiten machte. Aus 13 g der letzten Krystallisationsfraktion erhielt ich schliesslich eine syrupöse Fraktion des Bitartrats, aus der die regenerierte Base von 162—164° C. sott. Bei der Verbrennung der Base wurden folgende Zahlen erhalten:

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
Procente	C	75,90	75,59
-	H	13,32	13,38

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 1,0594 g bei 23,3° C. Substanzinhalt des Pyknometers 0,8964 g bei 23,3° C.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht: 0,8464 bei 23,3° C.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 0,33 dcm-Rohr:

$$-1^{0}3'$$
$$-1^{0}4'$$
$$-1^{0}3'$$

Daraus ergiebt sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = -4{,}20^{0}.$$

Statt der zu erwartenden rechtsdrehenden Base erhielt ich bei dieser Spaltung eine linksdrehende; dieses Resultat hatte wohl seinen Grund darin, dass das verwendete Isocopellidin nicht ganz frei von Copellidin erhalten werden konnte. Es sammelt sich nämlich bei der Spaltung in der syrupösen Fraktion des Isocopellidinbitartrats die ganze Menge des linksdrehenden syrupösen Copellidinbitartrats an und giebt so zu einer Linksdrehung Veranlassung.

Bei späteren Versuchen — die im Folgenden beschrieben werden — wo die Trennung konsequenter durchgeführt werden konnte, wurde auch thatsächlich ein besseres Resultat erzielt.

Um die Spaltungsverhältnisse von neuem zu prüfen, führte ich die Untersuchung mit Hülfe der bisher gewonnenen Erfahrungen nochmals sorgfältig mit grösseren Mengen durch.

Aus 500 g Aldehydammoniak und 1000 g Paraldehyd erhielt ich 120 g reines Aldehydcollidin vom Siedepunkte 176—180° C. bei 768 mm Druck; von diesen reducierte ich 110 g und erhielt so ein Gemisch von 110 g salzsaurem Copellidin und salzsaurem Isocopellidin. Dieses so erhaltene Gemisch wurde abgesaugt, wobei ein syrupöses Filtrat von 32,8 g Gewicht gewonnen wurde (im wesentlichen salzsaures Isocopellidin — Portion I).

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Krystalle wurden mit Aceton gewaschen; das Filtrat wurde eingedampft und das hinterbleibende Gemisch von salzsaurem Copellidin und salzsaurem Isocopellidin durch wiederholtes Aufstreichen auf Thon und Zerfliessenlassen an der Luft in der auf Seite 29 beschriebenen Weise vom salzsauren Copellidin nach Möglichkeit befreit. Das Gewicht des in den Thon eingesaugten salzsauren Isocopellidins betrug 36,3 g (Portion II). So konnte ich jede Portion einzeln verarbeiten.

Die Ausbeute an reinem salzsauren Copellidin betrug 40,5 g.

Durch Zerlegung des letzteren Salzes erhielt ich 26 g Copellidin vom Siedepunkte 161,9—163° C. unter 756 mm Druck; aus der Portion I des salzsauren Isocopellidins regenerierte ich 20,4 g Isocopellidin vom Siedepunkte 162—167° C. unter 761 mm Druck und aus der Portion II des salzsauren Isocopellidins isolierte ich 23 g Isocopellidin mit dem Siedepunkte 163—168° C. unter 772 mm Druck.

Bei der Spaltung in die optisch aktive Modifikation wurden aus 22,2 g Copellidin vom Siedepunkte 161,9—163° C. bei 756 Druck 10,7 krystallisiertes Copellidinbitartrat erhalten. Letzteres Salz schmolz bei 61° C., der Schmelzpunkt blieb nach dem wiederholten Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol konstant. Durch Zerlegung des Bitartrats wurde eine Rechtsbase (3 g) gewonnen, welche bei 162,2—162,8° C. unter 772,5 mm Druck sott.

Das salzsaure Rechts-Copellidin schmolz bei 215° C.

Das bromwasserstoffsaure Rechts - Copellidin schmolz bei 216° C.

Das Golddoppelsalz des Rechts - Copellidins schmolz bei 89° C.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 2,7170 g bei 22° C.
Substanzinhalt - - 2,2823 - - 15° -

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht: 0,8375 bei 15° C.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 1 dcm-Rohr:

$$+ 10^{0}\ 25'$$
$$+ 10^{0}\ 35'$$
$$+ 10^{0}\ 25'$$
$$+ 10^{0}\ 28'$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{D} = + 36{,}93^{0}.$$

Diese Polarisationszahl befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem ersten Versuche.

Aus dem Filtrate des krystallisierten Copellidinbitartrats waren keine Krystalle mehr zu erzielen; es wurde daher in die freie Base verwandelt, welche von 162,5—164° C. unter 763 mm Druck sott und bei 19° das specifische Gewicht 0,8347 besass.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 1 dcm-Rohr:

$$- 13^{0}\ 35'$$
$$- 13^{0}\ 31'$$
$$- 13^{0}\ 32'$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{D} = - 16{,}26^{0}.$$

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Spaltung in die optisch aktive Modifikation besser geglückt

ist, als bei dem ersten Versuche, wenn es auch nicht gelang, das Links-Copellidin in demselben Zustande von Reinheit wie das Rechts-Copellidin zu erhalten.

Beim Isocopellidin kamen die beiden hygroskopischen Portionen, welche nach dem auf Seite 36 beschriebenen Verfahren gewonnen waren, zur Spaltung und wurden beide getrennt in das Bitartrat übergeführt.

Hygroskopische Portion I.

Das aus der hygroskopischen Portion I regenerierte racemische Isocopellidin sott von 164 bis 166° C. unter 763 mm Druck.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 2,7170 g bei 22° C.
Substanzinhalt - - 2,3152 - - 21° -

Das specifische Gewicht berechnet sich daraus zu 0,8484 bei 21° C.

Zur Spaltung gelangten 16,3 g racemisches Isocopellidin; diese ergaben mit 19,3 g Rechts-Weinsäure 14 g Bitartrat vom Schmelzpunkte 60—62° C.; aus letzterem Salze erhielt ich 3,5 g Links-Isocopellidin vom Siedepunkte 162,2—162,5° C. unter 776 mm Druck.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 2,7170 g bei 22° C.
Substanzinhalt - - 2,3068 - - 17° -

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht zu 0,8435 bei 17° C.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 0,33 dcm-Rohr:

$$-16^{\circ}\,2'$$
$$-16^{\circ}\,3'$$
$$\overline{-16^{\circ}\,2'}$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = -57{,}03^{\circ}.$$

Ich erhielt also bei dieser Spaltung durch das verbesserte Verfahren die Base mit einem Drehungsvermögen, welches doppelt so gross war, als bei meinem ersten Versuche.

Es gelang mir auch, aus dem syrupösen Bitartrat dieses Mal eine — wenn auch schwach — rechtsdrehende Base herzustellen.

Das Rechts-Isocopellidin sott bei 163—168° unter 770 mm Druck.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 2,7170 g bei 22° C.
Substanzinhalt - - 2,3184 - - 19° -

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht zu 0,8500 bei 19° C.

Diese Zahl ist zwar noch nicht als definitiver Wert zu betrachten, zeigt aber, dass die Dichte des Rechts-Isocopellidins etwas grösser ist, als die des Links-Isocopellidins.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 0,33 dcm-Rohr:

$$+ 1^0\,20'$$
$$+ 1^0\,25'$$
$$+ 1^0\,20'$$
$$+ 1^0\,20'$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = + 4{,}23^0.$$

Hygroskopische Portion II.

Aus 36,3 g salzsaurem Isocopellidin wurden durch Zerlegung mit Natronlauge 23 g racemisches Isocopellidin vom Siedepunkte 163—168° C. unter 772 mm Druck erhalten.

Zur Spaltung wurden 15,5 g racemisches Isocopellidin mit 18,3 g Rechtsweinsäure versetzt. Über Nacht wurde ein lockerer Krystallbrei erhalten, aus welchem sich nach dem Absaugen 9,5 g krystallisierten Bitartrats abschieden. Das Filtrat erstarrte nach mehrstündigem Stehen wiederum, und ich erhielt daraus noch 9 g Rohkrystalle. Diese 18,5 g wurden nochmals umkrystallisiert und ergaben nun 9 g Isocopellidinbitartrat, welche mit dem weinsauren Salze der ersten hygroskopischen Portion gemeinsam verarbeitet wurden, da der Schmelzpunkt der gleiche war.

Aus dem Filtrate der Krystalle wurden 5 g

Base erhalten; letztere siedete von 162—167,5° unter 770 mm Druck.

Die Polarisationsbestimmung ergab im 1 dcm-Rohr:

$$-1^{0}.$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{D} = -1{,}20^{0}.$$

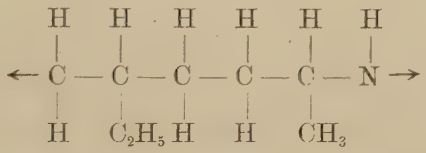
Das Drehungsvermögen des aus der zweiten hygroskopischen Portion erhaltenen gespaltenen Isocopellidins ergab also weniger gute Zahlen, als das aus der ersten gewonnene; offenbar wurde dies wieder dadurch veranlasst, dass die hygroskopische Portion II mehr racemisches Copellidin enthielt (S. 35).

So zeigt es sich denn in der That, dass bei der Reduktion des Aldehydcollidins zwei stereoisomere racemische Basen entstehen, welche sich in je zwei optisch aktive spalten lassen. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Basen nebst ihren Konstanten ist auf S. 53 gegeben. Die angegebenen Werte für das Links-Copellidin und das Rechts-Isocopellidin sind natürlich noch keine definitiven, wie aus dem Vorhergehenden folgt.

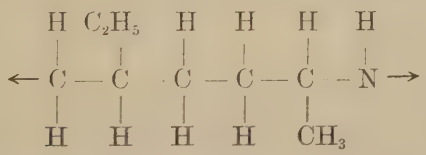
Da bei monosubstituierten Piperidinderivaten, die nur einen asymmetrischen Kohlenstoff haben, wie zum Beispiel bei dem Pipecolin und dem

Coniin, zwei racemische Formen nicht bekannt sind, so ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass die vorliegende Stereoisomerie auf der verschiedenen Stellung der Substituenten — der Äthyl- und Methylgruppe — zu einander beruhen.

Man kann annehmen, dass ein Mal sich die Substituenten in cis-Stellung:

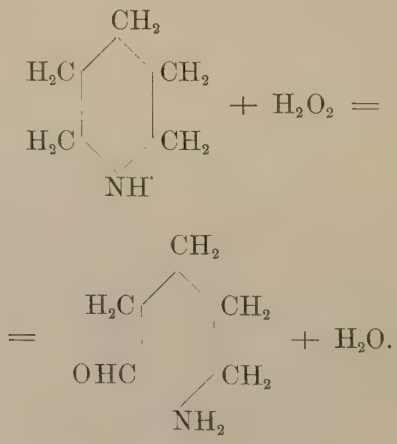


das andere Mal in trans-Stellung befinden:



Über die Oxydation von racemischem Copellidin mit Wasserstoffsuperoxyd.

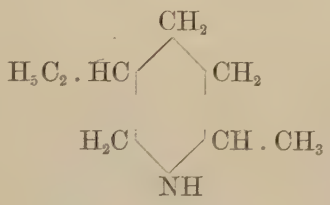
Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen so ein, dass unter Sprengung des Piperidinringes am Stickstoff sich Amidoaldehyde bilden[1]). So entsteht zum Beispiel durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin der Amidovaleraldehyd[1]).



[1]) Wolffenstein, Berichte d. D. chem. Ges. 25, 2777; 26, 2991.

Sollte die Reaktion indes allgemeine Gültigkeit haben, so mussten auch polysubstituierte Piperidinderivate in derselben Richtung aufgespalten werden können.

Ich wählte zu diesem Versuche das racemische Copellidin,



welches nach der in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen Weise dargestellt worden war.

Es wurden 11 g racemisches Copellidin vom Siedepunkte 162—164° C. mit der berechneten Menge (120 g) dreiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd (welche genügt, um ein Atom Sauerstoff in das Copellidinmolekül einzuführen) und der gleichen Menge Wasser versetzt.

Zur Lösung des Copellidins wurde die nötige Menge Aceton hinzugefügt, was sich bei der Oxydation des in Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls unlöslichen Coniins[1]) bereits bewährt hatte.

Dass eine Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds eintrat, beobachtete man an der sofort auftretenden Sauerstoffentwicklung, weswegen der Kolben nicht zu fest zu verschliessen ist.

---

[1]) Wolffenstein, Ber. d. D. chem. Ges. 28, 1459.

Nach zehntägigem ruhigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte hinzugefügter Platinschwamm keine Bläschen mehr, woraus hervorging, dass das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht war.

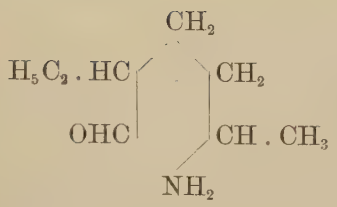
Der Geruch nach Copellidin war verschwunden, und das Gemisch reducierte stark Fehlingsche Lösung.

Zur Trennung von etwa unverändert gebliebenem Copellidin wurde das nur schwach basische Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen. Bei schwachem Erwärmen ging unverändertes Copellidin über; dieses wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft.

Hierauf destillierte erst mit strömenden Wasserdämpfen der schwerer flüchtige Aldehyd über; die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat Kupferacetatlösung nicht mehr reducierte.

Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Dampfbade auf ein kleines Volumen eingeengt. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert und der freigemachte Amidoaldehyd mit Äther extrahiert. Die Base wurde, nachdem der Äther abdestilliert war, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum bei einem Druck von 10 mm fraktioniert.

Zunächst ging ein noch Copellidin enthaltendes Gemisch über. Zwischen 111 und 113° destillirte der Amidoaldehyd, der, wie die Analyse zeigt, nach der Formel



zusammengesetzt ist.

0,2496 g Substanz gaben 0,6186 g Kohlendioxyd und 0,2638 g Wasser.

0,1410 g Substanz gaben 11,2 ccm Stickstoff bei 13° C. und 765,5 mm Druck.

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NO$
Procente	C	67,5	67,10
-	H	11,7	11,80
-	N	9,55	9,79

Der Amidoaldehyd ist ein farbloses Öl von acetamidartigem Geruch und gefriert in einem Gemische von Äther und Kohlendioxyd.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasserinhalt des Pyknometers 1,8125 g bei 18° C.
Substanzinhalt - - 1,6975 - - 18° -

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht: 0,9367 bei 18° C.

Sein Verhalten ist völlig das eines Aldehyds.

Er reduciert Fehlingsche Lösung in der Kälte, Kupferacetatlösung und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Dieser Amidoaldehyd zeigt auch die Reaktion der Aldehyde, durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wieder zu röten, reagiert aber nicht in so auffallendem Maasse, wie zum Beispiel der Formaldehyd.

Zum Nachweise der Amidogruppe wurde ein Tropfen Aldehyd in einem Gemisch von gleichen Volumen Chloroform und absolutem Alkohol gelöst; diese Lösung wurde auf 1 g gepulvertes Kali gegossen und die dabei auftretende Reaktion durch Erwärmen unterstützt, wobei der charakteristische Isonitrilgeruch auftrat.

Der Aldehyd ist keine starke Base. Sein salzsaures Salz ist nicht leicht krystallisiert zu erhalten. Da es beim Eindampfen der wässrigen salzsauren Lösung leicht verschmierte, leitete ich in eine ätherische Lösung des Aldehyds trockene gasförmige Salzsäure ein. Zuerst schied sich auch dabei ein syrupöses Salz aus, welches jedoch im Exsikkator erstarrte.

Der Schmelzpunkt dieses salzsauren Salzes lag anfangs bei 118° C.

Aus Aceton und absolutem Alkohol wurde dieses in solcher Mischung sehr leicht lösliche Salz umkrystallisiert; es schmolz nunmehr von 128 bis 130° C.

Analyse:

0,1805 g Substanz ergaben 0,3507 g Kohlendioxyd und 0,1662 g Wasser.

		Gefunden	Berechnet für $C_5H_{17}NO.HCl$
Procente	C	52,98	53,48
-	H	9,76	10,00

0,1540 g Substanz ergaben 0,1213 g Silberchlorid.

		Gefunden	Berechnet für $C_5H_{17}NO.HCl$
Procente	Cl	19,5	19,7

Bei der Chlorbestimmung ist darauf zu achten, dass man das Silbernitrat nicht direkt zur Lösung des salzsauren Amidoaldehyds hinzusetzt, weil hierbei — besonders beim Erwärmen — eine Fällung von metallischem Silber infolge der Reduktionseigenschaften des Aldehyds eintritt. Man erhitzt deshalb zuerst zur Oxydation mit Salpetersäure — wobei der Geruch nach Buttersäure auftritt — und setzt dann das salpetersaure Silber hinzu.

Die reine Base giebt mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag; das salzsaure Salz giebt mit diesem Körper indessen keine Fällung.

Mit Platinchlorid erhielt ich in einer wässrigen Lösung des Aldehyds keinen Niederschlag.

Mit Pikrinsäure wurde ein in Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag erhalten, anscheinend monokline Prismen, auf dessen Analyse wegen Mangel an Material verzichtet wurde.

Die nahe Verwandtschaft des Amidoaldehyds

zum Copellidin zeigte sich durch seine leichte Überführbarkeit in diese Base.

Zu diesem Versuche wurde 1 g Amidoaldehyd mit 50 ccm Wasser versetzt und in die Lösung allmählich 10 g staubförmiges Zink und etwas Salzsäure unter Erwärmen eingetragen.

Das Zink löste sich langsam auf; nach dreistündigem Stehen wurde die Lösung mit Natronlauge behandelt und die so daraus in Freiheit gesetzte Base nach dem Zusatz von festem Kali übergetrieben.

Die so erhaltene Base hatte keine reducierenden Eigenschaften mehr. Das basische Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft.

Das salzsaure Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 173° C.; es erwies sich also identisch mit dem früher beschriebenen salzsauren Copellidin.

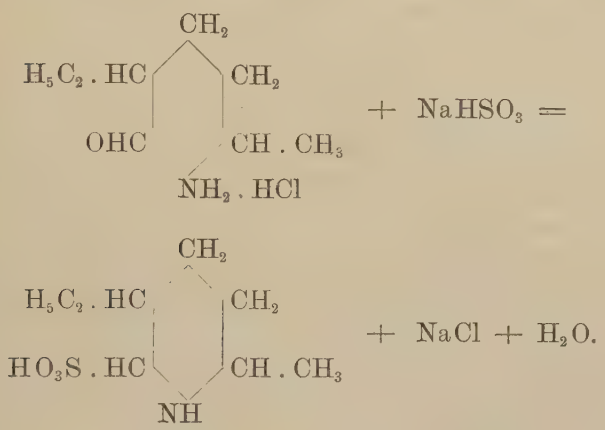
Analyse:

0,1837 g Substanz gaben 0,3928 g Kohlendioxyd und 0,1823 g Wasser.

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N.HCl$
Procente	C	58,84	58,71
-	H	11,02	11,00

Um das Vorhandensein einer Aldehydgruppe nachzuweisen, versetzte ich den Amidoaldehyd mit Natriumbisulfitlösung im berechneten Verhältnisse. Dabei findet Ringschliessung unter Wasseraustritt

und Bildung von Copellidinsulfosäure statt; die Reaktion verläuft glatt nach folgender Gleichung:



Zu diesem Versuche wurde 1 g salzsaurer Aldehyd mit einer koncentrierten Lösung von 1,5 g Natriumbisulfit vermischt; es fand unter Erwärmen eine ölige Ausscheidung von Copellidinsulfosäure statt, die nach zwölfstündigem Stehen zu drusenartigen Krystallen erstarrte.

Die Ausbeute betrug 0,62 g vom Schmelzpunkte 139° C. Die mit Wasser ausgewaschenen Krystalle enthielten weder Chlor noch schweflige Säure; sie reagierten sauer und reducierten nicht mehr Fehlingsche Lösung.

Analyse:

0,2246 g Substanz gaben 0,3819 g Kohlendioxyd und 0,1706 g Wasser.

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NSO_3$
Procente	C	46,34	46,37
-	H	8,41	8,21

0,1879 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 11° unter 754 mm Druck.

		Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NSO_3$
Procente	N	6,72	6,76

So ergiebt sich also aus der vorliegenden Untersuchung, dass Wasserstoffsuperoxyd auch aus bisubstituierten Piperidinderivaten Amidoaldehyde bilden kann, so lange noch eine dem Stickstoffatom benachbarte CH_2-Gruppe erhalten ist.

Die Eigenschaften der erhaltenen Copellidine sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Copellidin (Racemisch)	Copellidin (Rechts)	Copellidin (Links)	Isocopellidin (Racemisch)	Isocopellidin (Links)	Isocopellidin (Rechts)
Siedepunkt	162,2—162,4° b. 756 mm	162.2—162,8° b. 772,5 mm	162,5—164° b. 763 mm	164—166° b. 763 mm	162,2—162,5° b. 776 mm	163—168° b. 770 mm
Specifisches Gewicht .	0,8362 b. 18°	0,8375 b. 15°	0,8347 b. 19°	0,8484 b. 21°	0,8435 b. 17°	0,8500 b. 19°
Specifisches Drehungsvermögen	—	+ 36,93°	— 16,26°	—	— 57,03°	+ 4,23
Schmp. des HCl-Salzes	175°	215°	—	Syrup	—	—
- - HBr- -	169°	216°	—	—	—	—
- - Goldsalzes	105°	89°	—	—	—	—
- - Bitartrats .	—	61°	Syrup	—	60—62°	Syrup

Lebenslauf.

Der Verfasser vorstehender Dissertation, Louis Levy, Sohn des verstorbenen Kaufmanns Simon Levy und seiner verstorbenen Ehefrau Luise, geb. Friedheim, wurde am 7. Mai 1865 zu Magdeburg geboren. Er erhielt seine Schulbildung auf dem Königlichen Französischen Gymnasium in Berlin und auf dem Viktoria-Gymnasium in Potsdam, welches er Ostern 1883 verliess, um sich dem Kaufmannsstande zu widmen. Von Michaelis 1892 ab studierte derselbe auf der Universität sowie auf der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin Chemie und beendigte seine Studien in Freiburg in der Schweiz, woselbst er am 17. December 1896 die zur Erlangung der Doctorwürde vorgeschriebene mündliche Prüfung bestand.

Er besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Baumhauer, Biedermann, Bistrzycki, Fischer, Gabriel, Klein, von Kowalski, Kundt (†), Liebermann, Simmel, Täuber, Traube, Warburg, Wolffenstein.

Er betrieb seine praktischen Studien in den chemischen Instituten der Herren Professoren Fischer und Liebermann, sowie in dem physikalischen Institute des Herrn Professors von Kowalski.

Er spricht denselben hiermit seinen ehrerbietigsten Dank aus.